

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 2月20日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-043267

出 願 人  
Applicant(s):

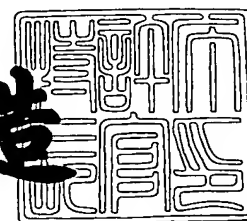
富士写真フイルム株式会社



2001年 9月21日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3087560

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00993

【提出日】 平成13年 2月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41N 1/08

C23F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 西野 温夫

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 増田 義孝

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 澤田 宏和

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 上杉 彰男

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用支持体の製造方法、平版印刷版用支持体、および平版印刷原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム板の少なくとも一方の面を粗面化する粗面化工程を有してなり、前記粗面化工程は、

(1) 前記アルミニウム板を、主要な酸成分として塩酸を含有する塩酸水溶液中で電解粗面化処理する予備電解粗面化工程と、

(2) 前記予備電解粗面化工程で電解粗面化処理されたアルミニウム板にアルカリ溶液を接触させてエッチング処理するアルカリエッチング処理工程と、

(3) 前記アルカリエッチング処理工程でエッチングされたアルミニウム板を、硫酸濃度が 250～500 g/リットルであり、アルミニウムイオン濃度が 1～15 g/リットルであり、液温が 60～90℃である硫酸水溶液に 1～180 秒間接触させてデスマット処理する硫酸デスマット処理工程と、

(4) 前記硫酸デスマット処理工程においてデスマット処理された前記アルミニウム板を、硝酸水溶液中において、交流で電解粗面化処理する電解粗面化処理工程とを

有してなることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 2】 前記粗面化工程は、前記予備電解粗面化工程前において、前記アルミニウム板にアルカリ溶液を接触させてエッチング処理する予備電解前エッチング処理工程を有してなる請求項 1 に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 3】 前記粗面化工程は、前記予備電解粗面化工程前において、アルミニウム板の少なくとも一方の面に機械的粗面化処理を施す機械的粗面化工程を有してなる請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 4】 前記粗面化工程は、  
前記電解粗面化処理工程で粗面化されたアルミニウム板をアルカリ溶液でエッチング処理する電解粗面化後エッチング処理工程と、

前記電解粗面化後エッチング処理工程でエッチングされたアルミニウム板を硫

酸水溶液に接触させてデスマット処理する最終デスマット処理工程とを有してなる請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 5】 前記電解粗面化後エッチング処理工程においては、前記アルミニウム板の表面が  $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$  溶解するようにエッチング処理を行なう請求項 4 に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 6】 前記予備電解前エッチング処理工程においては、前記アルミニウム板の表面が  $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$  溶解するようにエッチング処理を行なう請求項 2 ～ 5 の何れか 1 項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 7】 前記電解粗面化処理工程においては、前記アルミニウム板に前記交流を印加する電極である対極を有する交流電解槽を用い、

前記アルミニウム板と前記対極との間に交流が流れない休止時間が、 $0.001 \sim 0.6 \text{ sec}$  になり、前記交流の電流波形の立ち上がり時間  $T_p$  が  $0.01 \sim 0.3 \text{ msec}$  になるように前記対極に前記交流を印加する請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 8】 前記粗面化工程で粗面化処理されたアルミニウム板を陽極酸化処理して前記アルミニウム板の表面に陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程を有してなる請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 9】 前記陽極酸化工程において、前記アルミニウム板の表面に形成された陽極酸化皮膜を親水化する親水化処理を行なう請求項 8 に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 10】 前記陽極酸化工程において、前記アルミニウム板の表面に形成された陽極酸化皮膜における小孔を封ずる封孔処理を行なう請求項 8 または 9 に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 11】 前記アルミニウム板は、アルミニウムの含有量が  $95 \sim 99.4$  重量%であり、珪素の含有量が  $0.15 \sim 1$  重量%である請求項 1 ～ 10 の何れか 1 項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 12】 前記アルミニウム板は、アルミニウムの含有量が  $95 \sim 99.4$  重量%であり、マンガンの含有量が  $0.1 \sim 1.5$  重量%である請求項 1

～ 1 1 の何れか 1 項に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項 1 3】 請求項 1 ～ 1 2 の何れか 1 項に記載の製造方法により製造されたことを特徴とする平版印刷版用支持体。

【請求項 1 4】 請求項 1 3 に記載の平版印刷版用支持体と、前記平版印刷版用支持体における粗面化処理された側の面に積層された感光性または感熱性の製版層とを有することを特徴とする平版印刷原版。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版用支持体の製造方法、平版印刷版用支持体、および平版印刷原版に係り、特に、スクラップ材やリサイクル材などの再生アルミニウム地金から製造されたアルミニウム板も材料として使用できる平版印刷版用支持体の製造方法、前記製造方法で製造された平版印刷版用支持体、および前記平版印刷版用支持体の表面に感熱性または感光性の製版層を形成した平版印刷原版に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

平版印刷版の原版である平版印刷原版は、一般的に、純アルミニウムまたはアルミニウム合金（以下、「アルミニウム等」ということがある。）の板の表面を粗面化し、次いで前記表面を陽極酸化処理することにより、陽極酸化皮膜を形成して平版印刷版用支持体を得、前記平版印刷版用支持体における陽極酸化皮膜が形成された表面に感光性樹脂または感熱性樹脂を塗布して感光性または感熱性の製版層を形成するという手順に従って作製される。下塗り層および保護膜層などを含むこれらの感光性樹脂層および感熱性樹脂層は、特開 2 0 0 0 - 6 2 3 3 3 公報、特開昭 5 9 - 1 0 1 6 5 1 号公報、および特開昭 6 0 - 1 4 9 4 9 1 号公報において公知になっている。

【 0 0 0 3 】

前記平版印刷原版の製版層に文字および絵などの印刷画像を焼き付け、現像することにより、平版印刷版が作製される。

## 【0004】

アルミニウム板の粗面化においては、ナイロンなどの毛を有するブラシローラまたは表面が研磨布からなる研磨ローラ等による機械的粗面化処理、アルカリ溶液中で前記アルミニウム板の表面を化学的に粗面化するエッチング処理、および前記アルミニウム板を電極の一方として、酸性電解液中で交流を印加し、交流電解を行って前記アルミニウム板を粗面化する電解粗面化処理などが行なわれている。

## 【0005】

特に、印刷時の水バランスを付与する目的で、機械的粗面化処理を行い、次いでエッチング処理および電解粗面化処理を施すことが一般的である。

## 【0006】

更に、前記電解粗面化処理および前記化学的粗面化処理の後に、前記アルミニウム板を酸性溶液に浸漬するデスマット処理を施し、前記電解粗面化および化学的粗面化処理により、前記アルミニウム板中に含まれる元素の酸化物や水酸化物、金属間化合物などを除去することもある。

## 【0007】

ここで、スクラップ材およびリサイクル材などの再生アルミニウム地金は、新地金よりも安価であり、製造時のエネルギー消費が少ないから、前記再生アルミニウム地金から製造されたアルミニウム板から平版印刷版用原版を製造できれば、コストおよびエネルギーの節減の面で好ましいばかりでなく、資源の節約にもなる。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記再生アルミニウム地金は、新地金とは異なり、合金成分の制御は殆どなされてなく、各種の不純物を含んでいる。

## 【0009】

したがって、前記再生アルミニウム地金から製造されたアルミニウム板の表面には、前記不純物に由来する種々の金属間化合物や析出物が露出するので、前記アルミニウム板を用いた平版印刷原版においては、陽極酸化皮膜に欠陥が生じ易

く、印刷紙面の全面に点状にインキが付着する過酷インキ汚れが発生しやすかった。

#### 【0010】

また、前記再生アルミニウム地金から製造されたアルミニウム板のように、不純物を多く含むアルミニウム板においては、従来の方法では、電気化学的な粗面化によって、表面を均一に粗面化することが難しく、不均一な表面形状になるので、オフセットローラのゴム胴すなわちブランケットにインキが付着し、このインキが印刷紙面に付着する所謂ブラン汚れが生じ易いという問題もあった。

#### 【0011】

したがって、これまでは、前記再生アルミニウム地金からは、実用になる平版印刷版を製造することが不可能であるとされてきた。

#### 【0012】

本発明は、再生アルミニウム地金から製造されたアルミニウム板を用いた場合にも、過酷インキ汚れやブラン汚れが生じることがなく、耐刷性に優れた平版印刷版が得られる平版印刷版用支持体を製造できる平版印刷版用支持体の製造方法、前記製造方法で得られた平版印刷版用支持体、および前記平版印刷版用支持体を有する平版印刷原版を提供することを目的とする。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、アルミニウム板の少なくとも一方の面を粗面化する粗面化工程を有してなり、前記粗面化工程は、(1)前記アルミニウム板を、主要な酸成分として塩酸を含有する塩酸水溶液中で電解粗面化处理する予備電解粗面化工程と、(2)前記予備電解粗面化工程で電解粗面化处理されたアルミニウム板にアルカリ溶液を接触させてエッチング処理するアルカリエッチング処理工程と、(3)前記アルカリエッチング処理工程でエッチングされたアルミニウム板を、硫酸濃度が250～500g/リットルであり、アルミニウムイオン濃度が1～15g/リットルであり、液温が60～90℃である硫酸水溶液に1～180秒間接触させてデスマット処理する硫酸デスマット処理工程と、(4)前記硫酸デスマット処理工程においてデスマット処理された前記アルミニウム板を、



硝酸水溶液中において、交流で電解粗面化処理する電解粗面化処理工程とを有してなることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

## 【 0 0 1 4 】

前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、前記硫酸デスマット処理工程において、前記アルミニウム板を特定の範囲のアルミニウム濃度を有する硫酸で処理することにより、前記アルミニウム板の表面に存在し、電解粗面化処理において処理むらや不均一なハニカムピットが生じる原因になる金属間化合物や単体 Si を除去している。ここで、ハニカムピットは、微細孔が互いに密接してハニカム状の外観を呈している粗面をいう。

## 【 0 0 1 5 】

したがって、前記金属間化合物や単体 Si を形成する珪素やマンガンを比較的多く含有する再生アルミニウム地金から製造されたアルミニウム板を使用した場合においても、前記硫酸デスマット処理工程に引き続く電解粗面化処理工程において、前記アルミニウム板の表面には処理むらが生じることなく、均一なハニカムピットが生じるから、平版印刷版の支持体として好適な平版印刷版用支持体を得られる。

## 【 0 0 1 6 】

また、前記電解粗面化処理工程に先立って、前記予備電解粗面化処理において、前記アルミニウム板を、塩酸水溶液中で予備的に電解粗面化処理しているから、平版印刷版用支持体の表面に筋状の処理むらが発生することがない。

## 【 0 0 1 7 】

請求項 2 に記載の発明は、前記粗面化工程が、前記予備電解粗面化工程前において、前記アルミニウム板にアルカリ溶液を接触させてエッチング処理する予備電解前エッチング処理工程を有してなる平版印刷版用支持体の製造方法である。

## 【 0 0 1 8 】

前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、予備電解前エッチング処理工程の後に予備電解粗面化工程を行う。予備電解前エッチング処理工程においては、前記アルミニウム板の表面は、アルカリ溶液に溶解し、特に、前記表面において周囲よりも著しく突出した突出部は、優先的に溶解するから、前記アルミニウ

ム板の表面に傷などの大きな凹凸が存在していても、前記凹凸は、前記予備電解前エッチング処理工程で除去できる。

## 【0019】

前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、前記予備電解前エッチング処理工程において、前記アルミニウム板を、前記エッチング処理後に酸性水溶液中でデスマット処理すれば、前記エッチング処理で前記アルミニウム板の表面に生じた不純物元素の酸化物、水酸化物、および金属間化合物を除去できるから好ましい。

## 【0020】

請求項3に記載の発明は、前記粗面化工程が、前記予備電解粗面化工程前において、アルミニウム板の少なくとも一方の面に機械的粗面化処理を施す機械的粗面化工程を有してなる平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

## 【0021】

前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、機械的粗面化工程における機械的粗面化処理により、前記アルミニウム板の表面に均一で方向性のない砂目を形成できるから、前記粗面化工程で形成された粗面化面は、保水性に優れている。したがって、前記製造方法で得られた平版印刷版用支持体は、水-インキバランスに優れた平版印刷版の支持体になる。

## 【0022】

請求項4に記載の発明は、前記粗面化工程が、前記電解粗面化処理工程で粗面化されたアルミニウム板をアルカリ溶液でエッチング処理する電解粗面化後エッチング処理工程と、前記電解粗面化後エッチング処理工程でエッチングされたアルミニウム板を、硫酸水溶液に接触させてデスマット処理する最終デスマット処理工程とを有してなる平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

## 【0023】

電解粗面化処理工程においては、前記アルミニウム板を交流電解するから、前記アルミニウム板には、-の電圧と+の電圧とが一定の周期で交互に印加される。そして、-の電圧が印加されているときは、前記アルミニウム板においては、アノード反応が進行するから、表面が溶解してハニカムピットが形成される。-

方、+の電圧が印加されているときは、前記アルミニウム板においては、カソード反応が進行するから、表面に水酸化アルミニウムの皮膜が形成される。

【 0 0 2 4 】

前記カソード反応において前記アルミニウム板の表面に形成された水酸化アルミニウムの皮膜は、電解粗面化後エッチング処理工程においてアルカリ溶液で処理することにより、溶解・除去される。

【 0 0 2 5 】

そして、前記電解粗面化後エッチング処理工程において、前記アルミニウム板の表面に生じるスマットは、前記最終デスマット処理工程で除去される。

【 0 0 2 6 】

したがって、前記粗面化工程で粗面化されたアルミニウム板は、陽極酸化皮膜の付きが特によいから、陽極酸化工程において均一な陽極酸化皮膜が形成できる。

【 0 0 2 7 】

請求項 5 に記載の発明は、前記電解粗面化後エッチング処理工程において、前記アルミニウム板の表面が  $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$  溶解するようにエッチング処理を行なう平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【 0 0 2 8 】

前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、前記電解粗面化処理工程において前記アルミニウム板の表面に形成された微細な凹凸が、電解粗面化後エッチング処理工程後に適度に残存するから、特に過酷インキ汚れやブラン汚れの生じ難い平版印刷原版を作製できる平版印刷版用支持体を得られる。

【 0 0 2 9 】

請求項 6 に記載の発明は、前記予備電解前エッチング処理工程において、前記アルミニウム板の表面が  $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$  溶解するようにエッチング処理を行なう平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【 0 0 3 0 】

前記平版印刷版用支持体の製造方法によって得られた平版印刷版用支持体の粗面化面に製版層を形成することにより、特に過酷インキ汚れやブラン汚れの生じ

難い平版印刷原版が得られる。

【 0 0 3 1 】

請求項 7 に記載の発明は、前記電解粗面化処理工程において、前記アルミニウム板に前記交流を印加する電極である対極を有する交流電解槽を用い、前記アルミニウム板と前記対極との間に交流が流れない休止時間が、 $0.001 \sim 0.6$  sec になり、前記交流の電流波形の立ち上がり時間  $T_p$  が  $0.01 \sim 0.3$  msec になるように前記対極に前記交流を印加する平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【 0 0 3 2 】

前記平版印刷版用支持体の製造方法によれば、電解粗面化処理工程において均一なハニカムピットを形成できるから、前記製造方法で得られた平版印刷版用支持体は、特に均一な粗面化面を有している。

【 0 0 3 3 】

なお、電解槽を 2 層以上用いるときには、アルミニウム板が一の電解槽の外に導出されてから前記一の電解槽に隣接する他の電解槽に導入されるまでは、前記アルミニウム板と前記一の電解槽が有する対極および前記他の電解槽が有する対極の何れとの間にも交流が流れないから、前記アルミニウム板が、前記一の電解槽と前記他の電解槽との間に位置する時間が、 $0.001 \sim 0.6$  sec になるように前記電解槽を配設することが好ましい。

【 0 0 3 4 】

請求項 8 に記載の発明は、前記粗面化工程で粗面化処理されたアルミニウム板を陽極酸化処理して前記アルミニウム板の表面に陽極酸化皮膜を形成する陽極酸化処理工程を有してなる平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【 0 0 3 5 】

前記平版印刷版用支持体の製造方法においては、前記アルミニウム板における粗面化面に、硬度が高く、緻密な陽極酸化皮膜が形成されるから、前記製造方法で得られる前記平版印刷版用支持体からは、耐久性に優れた平版印刷版を作製できる。

【 0 0 3 6 】

請求項 9 に記載の発明は、前記陽極酸化工程において、前記アルミニウム板の表面に形成された陽極酸化皮膜を親水化する親水化処理を行なう平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【 0 0 3 7 】

前記平版印刷版用支持体の製造方法で得られた平版印刷版用支持体は、陽極酸化皮膜と製版層との間の密着性に優れる。

【 0 0 3 8 】

請求項 1 0 に記載の発明は、前記陽極酸化工程において、前記アルミニウム板の表面に形成された陽極酸化皮膜における小孔を封ずる封孔処理を行なう平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【 0 0 3 9 】

前記平版印刷版用支持体の製造方法で得られた平版印刷版用支持体は、陽極酸化皮膜の表面欠陥が特に少ないから、前記平版印刷版用支持体の粗面化面に製版層を形成することにより、特に耐過酷インキ汚れ性に優れた平版印刷原版が得られる。

【 0 0 4 0 】

請求項 1 1 に記載の発明は、前記アルミニウム板が、アルミニウムの含有量が 9 5 ～ 9 9 . 4 重量%であり、珪素の含有量が 0 . 1 5 ～ 1 重量%である平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【 0 0 4 1 】

再生アルミニウム地金としては、S i が多いものと M n が多いものとが一般的である。

【 0 0 4 2 】

前記平版印刷版用支持体の製造方法は、S i の多い再生アルミニウム地金から製造されたアルミニウム板に、本発明の平版印刷版用支持体の製造方法を適用した例である。

【 0 0 4 3 】

請求項 1 2 に記載の発明は、前記アルミニウム板が、アルミニウムの含有量が 9 5 ～ 9 9 . 4 重量%であり、マンガンの含有量が 0 . 1 ～ 1 . 5 重量%である

平版印刷版用支持体の製造方法に関する。

【 0 0 4 4 】

前記平版印刷版用支持体の製造方法は、Mnの多い再生アルミニウム地金から製造されたアルミニウム板に、本発明の平版印刷版用支持体の製造方法を適用した例である。

【 0 0 4 5 】

請求項 1 3 に記載の発明は、請求項 1 ～ 1 2 の何れか 1 項に記載の製造方法により製造されたことを特徴とする平版印刷版用支持体に関する。

【 0 0 4 6 】

前記平版印刷版用支持体の粗面化面に感光性または感熱性の製版層を形成することにより、過酷インキ汚れやブラン汚れが生じない平版印刷原版が得られる。

【 0 0 4 7 】

請求項 1 4 に記載の発明は、請求項 1 3 に記載の平版印刷版用支持体と、前記平版印刷版用支持体における粗面化处理された側の面に積層された感光性または感熱性の製版層とを有することを特徴とする平版印刷原版に関する。

【 0 0 4 8 】

前記平版印刷原版は、過酷インキ汚れ性やブラン汚れが生じないという特長を有する。

【 0 0 4 9 】

【発明の実施の形態】

1. アルミニウム板

本発明において使用されるアルミニウム板としては、公知の平版印刷版用支持体に使用されるアルミニウム圧延板のほか、スクラップ材およびリサイクル材などの再生アルミニウム地金のシートまたは板材が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

前記アルミニウム圧延板としては、たとえば J I S A - 1 0 5 0 材、J I S A - 1 1 0 0 材などの純アルミニウム材、および J I S A - 3 0 0 3 材、J I S A - 3 1 0 3 材、J I S A - 5 0 0 5 材などのアルミニウム合金材などが挙げられる。

## 【0051】

前記再生アルミニウム地金は、前述のように、Fe、Si、Cu、Mg、Mn、Zn、Cr、およびTiなどの各種の元素を含んでいてもよいが、アルミニウムの含有量が99.4～95重量%の範囲であることが好ましい。なお、再生アルミニウム地金の一部は、JIS A-3104材として市場に出回っている。

## 【0052】

前記アルミニウム板におけるFeの含有率は0.3～1.0重量%であるのが好ましい。Feは新地金においても0.1～0.2重量%前後含有される元素で、アルミニウム中に固溶する量は少なく、殆どが金属間化合物として残存する。Feの含有率が前記範囲であるアルミニウム板は、圧延途中に割れが発生し難く、しかも安価であるから好ましい。より好ましいFeの含有率は0.5～1.0重量%である。

## 【0053】

Siの含有率は0.15～1.0重量%であるのが好ましい。SiはJIS 2000系、4000系、6000系材料のスクラップに多く含まれる元素である。また、新地金においても0.03～0.1重量%前後含有される元素であり、アルミニウム中に固溶した状態、または、金属間化合物として存在する。Siが過剰に含まれているアルミニウム地金を加熱すると、固溶していたSiが単体Siとして析出することがある。単体SiとFeSi系の金属間化合物とは、何れも耐過酷インキ汚れ性に悪影響を与えることが知られている。しかし、Siの含有率が前記範囲内であれば、たとえ前記金属間化合物および単体Siが表面に析出しても、後述する硫酸による処理（デスマット処理工程）で十分に除去できるから、耐過酷インキ汚れ性などの点で問題が生じることはなく、また、コスト的にも有利である。より好ましいSiの含有率は0.3～1.0重量%である。

## 【0054】

Cuの含有率は0.1～1.0重量%であるのが好ましい。CuはJIS 2000系、4000系材料のスクラップに多く含まれる元素であり、比較的アルミニウム中に固溶しやすい。Cuの含有率が前記範囲内であれば、表面に析出したCuは、前記でスマット処理により十分に除去でき、また、コスト面でも有利で

ある。より好ましいCuの含有率は0.3～1.0重量%である。

【0055】

Mgの含有率は0.1～1.5重量%であるのが好ましい。MgはJIS2000系、3000系、5000系、7000系材料のスクラップに多く含まれる元素である。特にcan end材に多く含まれるため、スクラップ材に含まれる主要な不純物金属の1つである。Mgも比較的アルミニウム中に固溶しやすく、Siと金属間化合物を形成する。しかし、Mgの含有率が前記範囲内であれば、前記金属間化合物は、前記デスマット処理で容易に除去できるから、たとえスクラップ材や再生アルミニウム地金を圧延したアルミニウム板を用いた場合においても、所謂バージン材から作製した平版印刷原版とほぼ同様の性能を有する平版印刷原版が得られる。より好ましいMgの含有率は0.5～1.5重量%で、さらに好ましくは1.0～1.5重量%である。

【0056】

Mnの含有率は0.1～1.5重量%であるのが好ましい。MnはJIS3000系材料のスクラップに多く含まれる元素である。特にcan body材に多く含まれるため、スクラップ材に含まれる主要な不純物金属の1つである。Mnも比較的アルミニウム中に固溶しやすく、AlFeSiと金属間化合物を形成する。しかし、Mnの含有率が前記範囲内であれば、SiおよびMgのところで述べたのと同様の理由から好ましい。より好ましいMnの含有率は0.5～1.5重量%であり、さらに好ましくは1.0～1.5重量%である。

【0057】

Znの含有率は0.1～0.5重量%であるのが好ましい。Znは、特にJIS7000系のスクラップに多く含まれる元素であり、比較的アルミニウム中に固溶しやすい。しかし、Znの含有率が前記範囲内であれば、前記デスマット処理により、容易に除去できるから、所謂バージン材から作製した平版印刷原版とほぼ同様の性能を有するものが安価に得られる点で好ましい。より好ましいZnの含有率は0.3～0.5重量%である。

【0058】

Crの含有率は0.01～0.1重量%であるのが好ましい。CrはJIS5



000系、6000系、7000系のスクラップに少量含まれる不純物金属である。Crの含有率が前記範囲内であれば、前記デスマット処理により充分除去できるから、耐過酷インキ汚れ性などの点で問題になることはない。また、コスト的にも有利である。より好ましいCrの含有率は0.05~0.1重量%である。

#### 【0059】

Tiの含有率は0.03~0.5重量%であるのが好ましい。Tiは通常結晶微細化材として0.01~0.04重量%添加される元素である。JIS5000系、6000系、7000系のスクラップには不純物金属として比較的多めに含まれる。Tiの含有率が前記範囲内であれば、CrおよびZnのところで述べたのと同様の理由から好ましい。より好ましいTiの含有率は0.05~0.5重量%である。

#### 【0060】

本発明で用いるアルミニウム板は、例えば、前記アルミニウム等、スクラップ材、または再生アルミニウム地金を常法で鋳造した鋳塊に、適宜圧延処理や熱処理を施し、厚さ0.1~0.7mmまで圧延し、必要に応じて平面性矯正処理を施して製造される。

#### 【0061】

なお、上記アルミニウム板の製造方法としては、DC鋳造法、DC鋳造法において均熱処理および焼鈍処理の少なくとも一方を省略した方法、並びに連続鋳造法を用いることができる。

#### 【0062】

前記アルミニウム板は、連続したシート材または板材であるウェブであってもよく、製品として出荷される平版印刷原版に対応した大きさに裁断された枚葉状シートであってもよい。前記ウェブおよび枚葉状シートの厚みは、通常0.1~1mm程度であり、0.2~0.5mmの範囲が好ましい。

#### 【0063】

### 2. 粗面化処理

本発明に係る平版印刷版用支持体の製造方法は、前記アルミニウム板の表面を

粗面化する粗面化工程のみを有してもよく、前記粗面化工程に加えて、前記粗面化工程において粗面化されたアルミニウム板の表面を陽極酸化処理する陽極酸化工程を有していてもよい。

【0064】

前述のように、前記粗面化工程は、

- (1) 予備電解粗面化工程（工程(1)）と、
- (2) アルカリエッチング処理工程（工程(2)）と、
- (3) 硫酸デスマット処理工程（工程(3)）と、
- (4) 電解粗面化処理工程（工程(4)）とを

有する。

【0065】

前記粗面化工程は、さらに、前記工程(1)～(4)に先立つ工程として、前記アルミニウム板にアルカリ溶液を接触させてエッチング処理する予備電解前エッチング処理工程、および前記アルミニウム板に機械的粗面化処理を施す機械的粗面化工程の何れかまたは両方を有してもよい。

【0066】

また、前記工程(1)～(4)に引き続く工程として、前記電解粗面化処理工程において電解粗面化処理されたアルミニウム板をアルカリ溶液でエッチング処理する電解粗面化後エッチング処理工程と、前記電解粗面化後エッチング処理工程でエッチング処理されたアルミニウム板をデスマット処理する最終デスマット処理工程とを有してもよい。

【0067】

更に、前記粗面化工程は、前記機械的粗面化工程、前記予備電解前エッチング処理工程、前記工程(1)～(4)、電解粗面化後エッチング処理工程、および最終デスマット処理工程を有していてもよい。

【0068】

以下、前記粗面化工程における工程(1)～(4)等について詳細に説明する。

【0069】

(2-1) 予備電解粗面化工程

予備電解粗面化工程においては、前記塩酸水溶液中で、前記アルミニウム板を、交流または直流で電解粗面化処理する。

## 【 0 0 7 0 】

前記塩酸水溶液中の塩酸の濃度は、 $1 \sim 20 \text{ g/l}$ の範囲が好ましい。また、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、および塩化アンモニウムから選択される塩化物を1種以上含有していてもよい。前記塩化物の含有量は、 $1 \text{ g} \sim$ 飽和量/ $\text{l}$ が好ましい。更に、前記塩酸水溶液中には、Fe、Si、Cu、Mg、Mn、Zn、Cr、およびTiのイオンが含まれていてもよい。

## 【 0 0 7 1 】

前記塩酸水溶液としては、塩酸の濃度が $5 \sim 15 \text{ g/l}$ 、アルミニウムイオンの濃度が $5 \sim 15 \text{ g/l}$ 、アンモニウムイオンの濃度が $10 \sim 300 \text{ ppm}$ になるように、希塩酸に塩化アルミニウムおよび塩化アンモニウムを添加した溶液が最も好ましい。

## 【 0 0 7 2 】

液温は、 $10 \sim 95^\circ\text{C}$ が好ましく、 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ が最も好ましい。

## 【 0 0 7 3 】

前記予備電解粗面化工程においては、前記アルミニウム板に直流を印加してもよいが、交流を印加することが好ましい。前記交流としては、サイン波、矩形波、三角波、台形波等の波形を有する電流が挙げられ、この中でも矩形波の波形を有する矩形波電流および台形波の波形を有する台形波電流が好ましい。なお、前記予備電解粗面化工程においては、交流と直流とを重ね合わせた電流を印加してもよい。

## 【 0 0 7 4 】

前記交流の周波数は、電源装置を製作するコストの観点から $40 \sim 120 \text{ Hz}$ が好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

また、アルミニウム板が陽極になるときの電気量、即ち陽極時電気量 $Q_A$ と、陰極になるときの電気量、即ち陰極時電気量 $Q_C$ との比 $Q_C/Q_A$ が $0.9 \sim 1$ の範囲内であれば、該アルミニウム板表面に均一なハニカムピットを生成するこ

とができるから好ましい。特に、上記  $Q_C/Q_A$  が  $0.95 \sim 0.99$  の範囲内であれば好ましい。前記電解粗面化処理を、主極のアノード電流を分流する補助電極を有する交流電解槽で行うときには、特開昭 60-43500 号公報および特開平 1-52098 号公報に記載されているように、前記補助電極に分流するアノード電流の電流値を制御することにより、前記比  $Q_C/Q_A$  を制御できる。

## 【0076】

前記電解粗面化処理において用いられる交流電流の  $duty$  は、アルミニウム板表面を均一に粗面化する点、および電源装置の製作上の都合からは  $0.5$  が最も好ましい。本発明でいう  $duty$  とは、交流電流の周期  $T$  において、アルミニウム板が陽極反応する時間（アノード反応時間）を  $t_a$  としたときの  $t_a/T$  をいう。

## 【0077】

アルミニウム板表面には、カソード反応時に、水酸化アルミニウムを主体とする酸化被膜が生成し、更に、酸化被膜の溶解や破壊が発生することがある。そして、前記酸化皮膜の溶解や破壊が生じると、前記溶解や破壊が生じた部分は、次のアルミニウム板のアノード反応時におけるピッチング反応の開始点となる。したがって、交流電流の  $duty$  の選択は均一な電解粗面化処理を行なう点から特に重要である。

## 【0078】

前記交流電流における電流値が  $0$  から正または負のピークに達するまでの時間  $t_p$  は、前記交流電流が台形波電流である場合において、 $0.01 \sim 2$  ミリ秒の範囲が好ましく、 $0.01 \sim 0.3$  ミリ秒の範囲が特に好ましい。上記時間  $t_p$  が前記範囲内であれば、前記アルミニウム板の表面に、より均一なハニカムピットが形成される。

## 【0079】

一方、前記交流電流におけるアノードサイクル側のピーク時の電流  $I_{ap}$ 、および、カソードサイクル側のピーク時の電流  $I_{cp}$  は、電解粗面化処理の開始時から終了時までに前記アルミニウム板のアノード反応に与る電気量の総和が  $1 \sim 300$  クーロン/ $cm^2$  になるように定めることができるが、ともに  $10 \sim 20$

$0\text{ A/dm}^2$ が好ましい。また、 $I_{cp}/I_{ap}$ は、 $0.9\sim 1.5$ の範囲内にあることが好ましい。

## 【0080】

前記電解粗面化処理において、交流電流の流れない休止期間を1回以上設け、前記休止期間の長さを $0.001\text{ 秒}\sim 0.6\text{ 秒}$ 以下とすれば、ハニカムピットがアルミニウム板の表面全体に均一に形成されるから好ましい。直列に配置された2以上の交流電解槽を使用する場合には、一の交流電解槽と他の交流電解槽との間における前記アルミニウム板に通電されない時間を $0.001\text{ 秒}\sim 0.6\text{ 秒}$ 以下とすることが好ましい。

## 【0081】

前記電解粗面化処理において使用できる交流電解槽としては、縦型、特公昭61-30036号公報に記載のフラット型、および特開平8-300843号公報に記載のラジアル型など、各種の交流電解槽が使用できるが、特にラジアル型の交流電解槽が好ましい。

## 【0082】

また、前記ラジアル型の交流電解槽を2台直列に使用し、上流側の1台が前段用の交流電解槽であり、下流側の1台が後段用の交流電解槽である交流電解粗面化装置も好ましい。

## 【0083】

前記交流電解粗面化装置の一例を図1に示す。

## 【0084】

図1に示すように、前記交流電解粗面化装置は、上流側に位置する前段用の交流電解槽100と、下流側に位置する後段用の交流電解槽102とを有する。

## 【0085】

交流電解槽100および交流電解槽102は、何れも、塩酸水溶液が貯留される電解槽2Aが内部に設けられた電解槽本体2と、電解槽2A内部に、水平方向に伸びる軸線の周りに回転可能に配設され、矢印aの方向、即ち図1における左方から右方に向かって帯状に連続した薄板、すなわちウェブであるアルミニウム板Wを送る送りローラ4とを備えている。

## 【 0 0 8 6 】

電解槽 2 A の内壁面は、送りローラ 4 を囲むように略円筒状に形成され、前記内壁面上には、半円筒状の対極 6 A および 6 B が送りローラ 4 を挟んで設けられている。対極 6 A および 6 B は、複数の電極に分割され、それぞれの電極の間には、絶縁性のスペーサーが介装されている。前記電極は、例えば、グラファイトや金属などを用いて形成でき、前記スペーサーは、例えば塩化ビニル樹脂などにより形成できる。前記スペーサーの厚さは、1 ～ 1 0 m m が好ましい。また、図 1 では省略されているが、対極 6 A および 6 B の何れにおいても、前記スペーサーにより分割された前記電極のそれぞれが交流電源 A C に接続されている。

## 【 0 0 8 7 】

電解槽 2 A の上部には、交流電解粗面化処理時において、アルミニウム板 W が導入・導出される開口部 2 B が形成されている。電解槽 2 A における開口部 2 B の近傍および対極 6 A と主極 6 B との間には、それぞれ電解槽 2 A に酸性電解液、この場合は塩酸水溶液を補充する酸性電解液補充流路 8 A および 8 B が設けられている。

## 【 0 0 8 8 】

電解槽 2 A の上方における開口部 2 B 近傍には、アルミニウム板 W を電解槽 2 A 内部に案内する上流側案内ローラ 1 0 A と、電解槽 2 A 内で電解処理されたアルミニウム板 W を電解槽 2 A の外部に案内する一群の下流側案内ローラ 1 0 B とが配設されている。

## 【 0 0 8 9 】

交流電解槽 1 0 0 および 1 0 2 の電解槽本体 2 には、電解槽 2 A に隣接して溢流槽 2 C が設けられている。溢流槽 2 C は、電解槽 2 A から溢流した硝酸水溶液を一時貯留し、電解槽 2 A における硝酸水溶液の液面高さを一定に保持する機能を有する。なお、溢流槽 2 C は、交流電解槽 1 0 0 においては、電解槽 2 A の上流側に設けられ、交流電解槽 1 0 2 においては、電解槽 2 A の下流側に設けられている。

## 【 0 0 9 0 】

交流電解槽 1 0 0 および 1 0 2 においては、更に、電解槽本体 2 に隣接して補

助電解槽 1 2 が設けられている。補助電解槽 1 2 は、交流電解槽 1 0 0 においては、電解槽本体 2 の上流側に設けられ、交流電解槽 1 0 2 においては、電解槽本体 2 の下流側に設けられている。

【 0 0 9 1 】

補助電解槽 1 2 は、電解槽 2 A よりも浅く、底面 1 2 A が平面状に形成されている。そして、底面 1 2 A 上には、円柱状の補助電極 1 4 が複数本設けられている。

【 0 0 9 2 】

補助電極 1 4 は、白金などの高耐食性の金属またはフェライトなどから形成されたものが好ましく、また、板状であってもよい。

【 0 0 9 3 】

補助電極 1 4 は、交流電源 A C における主極 6 B が接続される側に、主極 6 B に対して並列に接続され、中間には、サイリスタ T h 1 が、点弧時において、交流電源 A C における前記側から補助電極 1 4 に向う方向に電流が流れるように接続されている。

【 0 0 9 4 】

また、交流電源 A C における対極 6 A が接続された側も、サイリスタ T h 2 を介して補助電極 1 4 に接続されている。サイリスタ T h 2 は、点弧時に交流電源 A C における前記側から補助電極 1 4 に向う方向に電流が流れるように接続されている。

【 0 0 9 5 】

サイリスタ T h 1 および T h 2 の何れを点弧したときも、補助電極 1 4 にはアノード電流が流れる。したがって、サイリスタ T h 1 および T h 2 を位相制御することにより、補助電極 1 4 に流れるアノード電流の電流値を制御でき、したがって、Q C / Q A も制御できる。

【 0 0 9 6 】

図 1 に示す交流電解粗面化装置の作用について以下に説明する。

【 0 0 9 7 】

図 1 における左方から、交流電解槽 1 0 0 に案内されたアルミニウム板 W は、

まず、交流電解槽100における補助電解槽12に導入され、次いで、上流側案内ローラ10Aによって電解槽2Aに案内される。そして、送りローラ4によって図1における左方から右方に向って送られ、下流側案内ローラ10Bによって電解槽2Aの外に導かれる。

## 【0098】

交流電解槽100における電解槽2Aの外に導かれたアルミニウムウェブWは、交流電解槽102の上流側案内ローラ10Aによって交流電解槽102が備える電解槽2Aに導かれ、送りローラ4によって電解槽2A内部を左方から右方に送られ、下流側案内ローラ10Bによって交流電解槽102における補助電解槽12に導入される。

## 【0099】

交流電解槽100および102における電解層2Aおよび補助電解槽12の内部において、アルミニウム板Wは、対極6Aおよび6Bに印加された交流電流、および補助電極14に印加されたアノード電流により、対極6Aおよび6Bに向いた側の面が粗面化される。

## 【0100】

## (2-2) アルカリエッチング処理工程

前記アルカリエッチング処理工程においては、前記予備電解粗面化工程で電解粗面化処理したアルミニウム板をアルカリ剤に接触させることにより、エッチング処理を行なう。

## 【0101】

アルミニウム板をアルカリ剤に接触させる方法としては、例えば前記アルカリ剤を収容する槽中を連続的に通過させる方法、前記アルカリ剤を収容する槽中に浸漬する方法、および前記アルカリ剤を前記アルミニウム板の表面に噴霧する方法などがある。

## 【0102】

前記アルカリ剤としては、苛性アルカリおよびアルカリ金属塩の溶液等が挙げられる。前記溶液における苛性アルカリおよびアルカリ金属塩の濃度は0.01～30重量%が好ましく、温度は20～90℃の範囲が好ましい。



## 【0103】

苛性アルカリとしては、苛性ソーダおよび苛性カリ等が挙げられる。

## 【0104】

前記アルカリ金属塩としては、メタ珪酸ソーダ、珪酸ソーダ、メタ珪酸カリ、および珪酸カリ等のアルカリ金属珪酸塩、炭酸ソーダおよび炭酸カリ等のアルカリ金属炭酸塩、アルミン酸ソーダおよびアルミン酸カリ等のアルカリ金属アルミン酸塩、グルコン酸ソーダおよびグルコン酸カリ等のアルカリ金属アルドン酸塩、並びに第二リン酸ソーダ、第二リン酸カリ、第三リン酸ソーダ、および第三リン酸カリ等のアルカリ金属リン酸水素塩等が挙げられる。前記アルカリ剤としては、エッチング速度が速い点および安価である点から、苛性アルカリの溶液、および前記苛性アルカリとアルカリ金属アルミン酸塩との溶液が特に好ましい。

## 【0105】

エッチング量は、 $0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。エッチング時間は、 $1 \sim 180$ 秒の範囲が好ましい。エッチング量およびエッチング時間が前記範囲内であれば、機械的粗面化処理で平版印刷版用支持体の表面に形成された凹凸が適度に残存するから、非画像部における保水性が高く、非画像部にインキが付着して所謂ブラン汚れなどの外観不良を生じさせることのない平版印刷原版が作製できる平版印刷版用支持体を得られる。

## 【0106】

前記エッチング処理は、アルミニウム板のエッチング処理に通常に使用されるエッチング槽を用いて行うことができる。前記エッチング槽としては、バッチ式および連続式の何れも使用できる。また、前記エッチング槽の代わりに、前記アルカリ剤をアルミニウム板に噴霧する噴霧装置を用いてもよい。

## 【0107】

## (2-3) 硫酸デスマット処理工程

前記硫酸デスマット処理工程においては、前記アルカリエッチング処理工程においてエッチング処理をした前記アルミニウム板を、硫酸濃度が $250 \sim 500 \text{ g/l}$ であり、アルミニウムイオンを $1 \sim 15 \text{ g/l}$ の濃度で含有し、液温が $60 \sim 90^\circ\text{C}$ の硫酸水溶液に $1 \sim 180$ 秒間接触させ、前記アルミニ

ウム板の表面に生じた F e などの不純物元素の酸化物および水酸化物などを主体とする黒色の粉末であるスマットを溶解・除去する。

【 0 1 0 8 】

前記アルミニウム板を前記硫酸水溶液に接触させる方法としては、例えば前記硫酸水溶液を収容する槽中を連続的に通過させる方法、前記硫酸水溶液を収容する槽中に浸漬する方法、および前記硫酸水溶液を前記アルミニウム板の表面に噴霧する方法などが挙げられる。

【 0 1 0 9 】

前記硫酸水溶液は、硫酸以外の酸成分として、リン酸、塩酸、硝酸、クロム酸などを含有していてもよい。

【 0 1 1 0 】

前記デスマット処理の時間は、1 ～ 1 8 0 秒であり、5 0 ～ 1 2 0 秒が好ましい。

【 0 1 1 1 】

( 2 - 4 ) 電解粗面化処理工程

前述のように、前記電解粗面化処理工程においては、前記硫酸デスマット処理工程においてデスマット処理された前記アルミニウム板を硝酸水溶液中において交流で電解粗面化処理する。

【 0 1 1 2 】

前記電解粗面化処理工程において使用される硝酸水溶液としては、硝酸の濃度が 1 ～ 2 0 g / リットルである希硝酸に、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウムなどの硝酸化合物の 1 種以上を、1 g / リットル～飽和濃度の範囲で含有する溶液があげられる。

【 0 1 1 3 】

前記アルミニウム板が、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、珪素などの元素を含有している場合には、前記硝酸水溶液は、これらの元素を含有していてもよい。

【 0 1 1 4 】

前記硝酸水溶液のうち、好ましいものとしては、希硝酸に硝酸アルミニウムと

硝酸アンモニウムとを添加して調製され、硝酸の濃度が5～15 g／リットルであり、アルミニウムイオンの濃度が1～15 g／リットルであり、アンモニウムイオンの濃度が10～300 ppmである硝酸水溶液が挙げられる。

## 【0115】

なお、前記硝酸水溶液中のアルミニウムイオンとアンモニウムイオンとの濃度は、交流電解中に増加することが一般的である。

## 【0116】

前記電解粗面化処理でアルミニウム板に印加される交流、および前記電解粗面化処理で使用される交流電解槽については、前記「(2-1) 予備電解粗面化処理工程」のところで説明した通りであるが、酸性電解液補充流路8Aおよび8Bから塩酸水溶液に代えて前記硝酸水溶液を補充する点のみが異なる。

## 【0117】

## (2-5) 機械的粗面化工程

機械的粗面化工程においては、円柱状の胴の表面に、ナイロン(商標名)、プロピレン、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂からなる合成樹脂毛などのブラシ毛を多数植設したローラ状ブラシにより、前記アルミニウム板の一方または両方の面を擦って機械的に粗面化する機械的粗面化処理を施すことが一般的である。また、前記機械的粗面化処理においては、ローラ状ブラシに代えて、表面に研磨層を設けたローラである研磨ローラを使用して前記アルミニウム板を粗面化してもよい。

## 【0118】

前記ローラ状ブラシにおけるブラシ毛の長さは、前記ローラ状ブラシの外径および胴の直径に応じて適宜定めることができるが、一般的には、10～100 mmの範囲である。

## 【0119】

研磨材としては、珪砂およびパミスストーンが使用されるが、珪砂は、パミスストーンに比較して硬く、壊れ難いので、アルミニウム板の表面を非常に効率良く目立てできるから好ましい。

## 【0120】

前記研磨材の平均粒径は、粗面化効率が高く、しかも砂目立てピッチが狭くできる点から、 $3\sim 40\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に、 $10\sim 30\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

#### 【0121】

前記研磨材は、例えば水中に懸濁させた研磨スラリー液として使用できる。前記研磨スラリー液には、他に、増粘剤、界面活性剤等の分散剤、および防腐剤等を配合してもよい。

#### 【0122】

##### (2-6) 予備電解前エッチング処理工程

予備電解前エッチング処理工程においては、前記アルミニウム板を、前記「(2-2) アルカリエッチング処理工程」のところで述べた手順に従い、同様のアルカリ溶液を用いてエッチング処理できる。

#### 【0123】

前記アルミニウム板は、前記機械的粗面化工程において機械的粗面化処理が施されていてもよく、前記機械的粗面化処理が施されていなくてもよい。

#### 【0124】

また、前記予備電解前エッチング処理工程でエッチング処理されたアルミニウム板の表面には、スマットが生じる場合が多いから、引き続いてデスマット処理を行なうことが好ましい。

#### 【0125】

前記デスマット処理は、前記「(2-3) 硫酸デスマット処理工程」のところで述べたと同様の手順に従い、同様の硫酸水溶液を用いて行うことができる。また、前記硫酸水溶液に代えて、前記「(2-4) 電解粗面化処理工程」のところで述べた硝酸水溶液、または前記「(2-1) 予備電解粗面化工程」のところで述べた塩酸水溶液を用いてもよい。

#### 【0126】

##### (2-7) 電解粗面化後エッチング処理工程

前記電解粗面化後エッチング処理工程においては、前記電解粗面化処理工程で電解粗面化処理されたアルミニウム板を、前記アルカリエッチング処理工程と同

様の手順に従い、同様のアルカリ溶液を用いてエッチング処理できる。

【 0 1 2 7 】

前記電解粗面化後エッチング処理工程においてエッチング処理されたアルミニウム板には、新たにスマットが生じることがあるから、引き続いて最終デスマット処理工程においてデスマット処理を施すことが好ましい。

【 0 1 2 8 】

( 2 - 8 ) 最終デスマット処理工程

最終デスマット処理工程は、前記硫酸デスマット処理と同様の手順に従い、同様の硫酸水溶液を用いて行うことができる。また、前記硫酸水溶液に代えて、前記電解粗面化処理で使用される硝酸水溶液と同様の硝酸水溶液、または前記予備電解粗面化工程で使用される塩酸水溶液と同様の塩酸水溶液を用いてもよい。

【 0 1 2 9 】

( 3 ) 陽極酸化処理

本発明においては、アルミニウム板を粗面化処理した後に、陽極酸化処理を施すのが好ましい。

【 0 1 3 0 】

陽極酸化処理においては、前記粗面化処理が施されたアルミニウム板を、常法に従って陽極酸化処理する。

【 0 1 3 1 】

陽極酸化処理においては、例えば、酸成分として、硫酸、磷酸、蔞酸、クロム酸、およびアミドスルホン酸の少なくとも1種を含有する酸性電解液中で、前記アルミニウム板に直流、脈流、または交流を印加する。

【 0 1 3 2 】

前記陽極酸化処理の条件は、使用する酸性電解液の組成により変化するので一概には特定できないが、一般的に、前記酸性電解液における酸成分の濃度は、1～80重量%の範囲が好ましく、前記酸性電解液の温度は、5～70℃の範囲が好ましい。そして、電流密度は、1～60 A / d m<sup>2</sup>の範囲が好ましく、電圧は、1～100 Vの範囲が好ましい。電解時間は10～300秒の範囲が適当である。

## 【0133】

前記酸性電解液としては、特開昭54-12853号および特開昭48-45303号公報に記載されているように、酸成分として硫酸を含むものが好ましい。

## 【0134】

前記酸性電解液中の硫酸の濃度は、10～300g/リットル（1～30重量%）が好ましく、アルミニウムイオンの濃度は、1～25g/リットル（0.1～2.5重量%）が好ましく、特に2～10g/リットル（0.2～1重量%）の範囲が好ましい。このような酸性電解液は、例えば、硫酸の濃度が50～200g/リットルの希硫酸にアルミニウムを添加することに調製できる。

## 【0135】

前記酸性電解液の液温は、30～60℃が好ましい。

## 【0136】

前記硫酸を含有する酸性電解液中で陽極酸化処理を行なう場合には、前記アルミニウム板に直流を印加しても交流を印加してもよい。

## 【0137】

前記アルミニウム板に直流を印加する場合には、電流密度は、1～60A/dm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、特に5～40A/dm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

## 【0138】

連続的に陽極酸化処理を行なう場合には、アルミニウム板に部分的に電流が集中して所謂「焼け」が生じないように、前記陽極酸化処理の開始当初は、5～10A/dm<sup>2</sup>の低電流密度で電流を流し、陽極酸化処理が進行するにつれ、30～50A/dm<sup>2</sup>、またはそれ以上に電流密度を増加させることが好ましい。

## 【0139】

前記場合には、また、前記アルミニウム板に、前記酸性電解液を介して給電する液給電方式により、陽極酸化処理を行うことが好ましい。また、前記アルミニウム板に給電する電極としては、鉛、酸化イリジウム、白金、またはフェライトなどから形成された電極が使用できる。前記電極のなかでは、主に酸化イリジウムから形成された電極、および基材の表面に酸化イリジウムを被覆した電極が好

ましい。酸化イリジウムを被覆する基材としては、チタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウムなどの所謂バルブ金属が好ましく、とくにチタンおよびニオブが好ましい。前記バルブ金属は、比較的電気抵抗が大きいから、銅からなる芯材の表面に前記バルブ金属をクラッドして前記基材を形成してもよい。銅からなる芯材の表面に前記バルブ金属をクラッドする場合には、余り複雑な形状の基材は作製が困難であるから、前記基材を各部品毎に分割した形態の芯材に前記バルブ金属をクラッドしてから前記部品を組み合わせる基材を組み立ててもよい。

## 【0140】

陽極酸化処理は、陽極酸化皮膜量が  $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  になるように行うことが、平版印刷版の耐刷性の点から好ましい。また、前記アルミニウム板の中央部と縁部近傍との間の陽極酸化皮膜量の差が  $1 \text{ g/m}^2$  以下になるように行うことが好ましい。

## 【0141】

前記陽極酸化処理においては、更に、前記陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム板を、珪酸ソーダおよび珪酸カリ等のアルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬して親水化処理するか、または、親水性ビニルポリマーまたは親水性化合物を塗布して親水性の下塗り層を形成することが好ましい。

## 【0142】

珪酸ソーダおよび珪酸カリ等のアルカリ金属珪酸塩の水溶液による親水化処理は、米国特許第2,714,066号明細書および米国特許第3,181,461号明細書に記載の方法および手順に従って行なうことができ、前記親水性の下塗り層の形成は、特開昭59-101651号公報および特開昭60-149491号公報に記載された条件および手順に従って行なうことができる。前記親水性ビニルポリマーとしては、ポリビニルスルホン酸、およびスルホン酸基を有するp-スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有ビニルモノマーと（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の通常のビニルモノマーとの共重合体が挙げられ、親水性化合物としては、 $\text{NH}_2$ 基、 $-\text{COOH}$ 基、およびスルホン基の少なくとも1つを有する化合物が挙げられる。

## 【0143】

また、前記陽極酸化皮膜を形成したアルミニウム板を沸騰水、熱水、または水蒸気に接触させて前記陽極酸化皮膜における小孔を封じる封孔処理を行なっても良い。

## 【0144】

## 3. 平版印刷原版

本発明の平版印刷原版は、前記平版印刷版用支持体における粗面化処理を施した側の表面に、感光性または感熱性の製版層を形成することにより、作製できる。

## 【0145】

前記感光性の製版層は、感光性樹脂を含有する感光性樹脂溶液を塗布し、暗所で乾燥することにより形成できる。一方、前記感熱性の製版層は、感熱性樹脂を含有する感熱性樹脂溶液を塗布して乾燥することにより形成できる。

## 【0146】

前記感光性樹脂溶液および前記感熱性樹脂溶液の塗布方法としては、回転塗布法、ワイヤーバー法、ディップ塗布法、エアナイフ塗布法、ロール塗布法、およびブレード塗布法等、従来公知の方法が挙げられる。

## 【0147】

前記感光性樹脂としては、光が当たると現像液に溶けるようになるポジ型感光性樹脂、および光が当たると現像液に溶解しなくなるネガ型感光性樹脂が挙げられる。

## 【0148】

ポジ型感光性樹脂としては、キノンジアジド化合物およびナフトキノンジアジド化合物等のジアジド化合物と、フェノールノボラック樹脂およびクレゾールノボラック樹脂等のフェノール樹脂との組み合わせ等が挙げられる。

## 【0149】

一方、ネガ型感光性樹脂としては、芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒド等のアルデヒド類との縮合物等のジアゾ樹脂、前記ジアゾ樹脂の無機酸塩、および前記ジアゾ樹脂の有機酸塩等のジアゾ化合物と、(メタ)アクリレート樹脂、ポリアミド樹脂、およびポリウレタン等の結合剤との組み合わせ、並びに(メタ



）アクリレート樹脂およびポリスチレン樹脂等のビニルポリマーと、（メタ）アクリル酸エステルおよびスチレン等のビニルモノマーと、ベンゾイン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、およびチオキサントン誘導体等の光重合開始剤との組み合わせ等が挙げられる。

## 【 0 1 5 0 】

前記感光性樹脂溶液における溶剤としては、前記感光性樹脂を溶解し、しかも、室温である程度の揮発性を有する溶剤が挙げられ、具体的には、たとえばアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、アミド系溶剤、および炭酸エステル系溶剤等が挙げられる。

## 【 0 1 5 1 】

アルコール系溶剤としては、エタノール、プロパノール、およびブタノール等が挙げられる。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、およびジエチルケトン等が挙げられる。エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、蟻酸メチル、蟻酸エチル等が挙げられる。エーテル系溶剤としては、テトラヒドロフランおよびジオキサン等が挙げられ、グリコールエーテル系溶剤としては、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、およびブチルセロソルブ等が挙げられる。アミド系溶剤としては、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド等が挙げられる。炭酸エステル系溶剤としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、および炭酸ジブチル等が挙げられる。

## 【 0 1 5 2 】

感光性樹脂の溶液には、更に、各種着色剤等を配合することができる。前記着色剤としては、通常の色素のほか、露光により発色する露光発色色素、および露光により殆どまたは完全に無色になる露光消色色素等が使用できる。前記露光発色色素としては、たとえばロイコ色素等が挙げられる。一方、前記露光消色色素としては、トリフェニルメタン系色素、ジフェニルメタン系色素、オキザジン系色素、キサンテン系色素、イミノナフトキノン系色素、アゾメチン系色素、およびアントラキノン系色素等が挙げられる。

## 【 0 1 5 3 】

前記平版印刷原版を、必要に応じて適宜の大きさに裁断した後、前記製版層が感光性であれば、露光および現像を行って前記印刷画像を焼き付け、前記製版層が感熱性であれば、赤外線レーザー光を照射して前記印刷画像を直接書き込んで製版することにより、平版印刷版を作製できる。

【0154】

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、以下の実施例の範囲には限定されることはない。

【0155】

(実施例1)

《平版印刷版用支持体の作製》

表1に示す組成を有する再生アルミニウム地金の溶湯を、脱ガスし、濾過した後、DC casting法で鋳塊を製造した。

【0156】

前記鋳塊の表面を10mm削り取り、前記鋳塊を過熱し、均熱処理を行なうことなく、400℃で熱間圧延し、板圧が4mmのアルミニウム合金板を得た。

【0157】

次いで、前記アルミニウム合金板を、厚みが1.5mmになるまで冷間圧延し、焼鈍処理を行なった後、再度冷間圧延を行なって厚みを0.24mmまで減少させ、平面性を矯正してアルミニウムウェブを得た。

【0158】

【表1】

Fe	Si	Cu	Ti	Mn	Mg	Zn	Cr	その他計	Al
0.7	0.5	0.5	0.1	1.4	1.4	0.1	0.05	0.01	95.24

単位は、重量%である。

【0159】

前記アルミニウムウェブを、以下に述べる手順に従い、粗面化および陽極酸化処理した。

【 0 1 6 0 】

1. 粗面化

前記アルミニウムウェブを連続的に搬送しつつ、

- (a) 機械的粗面化工程、
- (b) 予備電解前エッチング処理工程
- (c) 予備電解粗面化工程 (工程(1))
- (d) アルカリエッチング処理工程 (工程(2))
- (e) 硫酸デスマット処理工程 (工程(3))
- (f) 電解粗面化処理工程 (工程(4))
- (g) 電解粗面化後エッチング処理工程
- (h) 最終デスマット処理工程

からなる粗面化工程により粗面化した。前記工程 (a) ～工程 (h) のそれぞれが終了する毎に、ニップローラで処理液を切り、スプレー管から水を吹き付けて水洗を行った。

【 0 1 6 1 】

前記予備電解前エッチング処理工程 (b)、アルカリエッチング処理工程 (工程(2)) (d)、硫酸デスマット処理工程 (工程(3)) (e)、電解粗面化後エッチング処理工程 (g) においては、処理液を、前記アルミニウムウェブの両面に吹き付けた。これらの工程においては、前記アルミニウムウェブに前記処理液を吹き付けるのに、管に、50 mmの間隔で直径4 mmの噴射孔を開けた処理液スプレーノズルを用いた。前記処理液スプレーノズルは、前記噴射孔から前記アルミニウムウェブの搬送面までの距離が50 mmになるように配置した。

【 0 1 6 2 】

また、前記処理における処理時間は、前記アルミニウムウェブに前記処理液がかかり始めてからニップローラで前記処理液を除去するまでの時間とした。

【 0 1 6 3 】

また、前記工程 (a) ～ (h) のそれぞれの後に行う水洗は、扇形のスプレーパターンを描くスプレーチップを管に100 mm間隔で設けた水洗ノズルを用い、前記アルミニウムウェブの両面に前記水洗ノズルから水を噴射することにより

、行った。前記水洗ノズルは、前記スプレーチップの吐出口から前記アルミニウムウェブの搬送面までの距離が 1 0 0 m m になるように配置した。

【 0 1 6 4 】

前記工程 ( a ) ~ 工程 ( h ) で行った処理について以下に詳細に説明する。

【 0 1 6 5 】

( a ) 機械的粗面化工程

研磨材スラリーとして、比重 1 . 1 2 の珪砂 ( 平均粒径  $25\mu\text{m}$  ) を水に懸濁させた懸濁液を用い、前記アルミニウムウェブの搬送方向に沿って、前記アルミニウムウェブの搬送経路である搬送面の上方にローラ状ブラシを 3 個配設した機械的粗面化装置によって、機械的粗面化処理を行なった。

【 0 1 6 6 】

ローラ状ブラシとしては、長さ 5 0 m m 、直径 0 . 4 8 m m の 6 ・ 1 0 ナイロンの毛を、直径 3 0 0 m m のステンレス鋼製ローラの表面に密になるように植毛したものを用いた。

【 0 1 6 7 】

一方、前記搬送面を挟んで前記ローラ状ブラシの反対側に、前記ローラ状ブラシ 1 個につき、直径 2 0 0 m m のステンレス鋼製の支持ローラを 2 個ずつ配設した。前記支持ローラは、中心間の距離が 3 0 0 m m になるように配設した。

【 0 1 6 8 】

ローラ状ブラシは、機械的粗面化処理後のアルミニウムウェブの平均表面粗さが  $0.45\mu\text{m}$  になるような圧力で前記アルミニウムウェブに押し付け、粗面化面における回転方向が前記アルミニウムウェブの搬送方向と同方向になるように回転させた。前記ローラ状ブラシを前記アルミニウムウェブに押し付ける圧力は、前記ローラ状ブラシを回転させる駆動モータの負荷に基づいて制御した。

【 0 1 6 9 】

なお、前記研磨材スラリーの温度と比重とから前記研磨材スラリー中の珪砂の濃度を連続的に求め、前記濃度が一定になるように、水および珪砂を補充しつつ、機械的粗面化処理を行なった。また、機械的粗面化処理において粉碎され、細粒化した珪砂は、サイクロンで連続的に除去し、前記研磨材スラリー中の珪砂の

粒度分布がほぼ一定になるようにした。機械的粗面化処理中の珪砂の粒径は、 $1 \sim 35 \mu\text{m}$ の範囲にあった。

## 【0170】

## (b) 予備電解前エッチング処理工程

## (エッチング処理)

前記予備電解前エッチング処理工程においては、苛性ソーダおよびアルミニウムイオンをそれぞれ27重量%および6.5重量%含有し、液温が70℃のアルカリ溶液を処理液として用いた。前記アルミニウムウェブにおける前記機械的粗面化処理を施した側の面、言い替えれば後述する予備電解粗面化工程において電解粗面化処理を施す側の面の溶解量が $8 \text{ g/m}^2$ であり、前記面とは反対側の面の溶解量が $2 \text{ g/m}^2$ になるように、前記処理液スプレーノズルを用いて前記アルミニウムウェブの両面に前記アルカリ溶液を吹付け、エッチング処理を行った。

## 【0171】

前記アルカリ溶液の温度、比重、および導電率と、苛性ソーダおよびアルミニウムイオンの濃度との関係を予め求めておき、前記アルカリ性水溶液の温度、比重、および導電率を測定して前記測定結果に基づいて苛性ソーダおよびアルミニウムイオンの濃度を求め、前記苛性ソーダおよびアルミニウムイオンの濃度が一定になるように、水と48重量%苛性ソーダ溶液とを補充しつつ、前記エッチング処理を行なった。前記エッチング処理の後、前記水洗ノズルから水を噴射して前記アルミニウムウェブの両面を水洗した。

## 【0172】

## (デスマット処理)

前記エッチング処理を施されたアルミニウムウェブの両面に、処理液として、液温が70℃であり、硫酸を300g/リットル含有し、アルミニウムイオンを2g/リットル含有する硫酸水溶液を、前記処理液スプレーノズルで2秒間吹き付けた。

## 【0173】

## (c) 予備電解粗面化工程

予備電解前粗面化工程においては、図 1 に示す交流電解粗面化装置を用い、前記交流電解粗面化装置が有する 2 つの交流電解槽のそれぞれに図 2 に示す台形波電流を印加して前記アルミニウムウェブに電解粗面化処理を施した。

## 【 0 1 7 4 】

前記交流電解槽のそれぞれに、塩酸の濃度が 7. 5 g / リットルであり、アルミニウムイオンの濃度が 5 g / リットルになるように、塩酸に塩化アルミニウムを添加して調製した液温 3 5 °C の塩酸水溶液を供給して前記アルミニウムウェブの交流電気分解を行った。

## 【 0 1 7 5 】

前記交流は、前記アルミニウムウェブが前記交流電解粗面化装置を通過する間にアノード反応に与る電気量が 2 0 0 クーロン /  $\text{dm}^2$  になるように印加した。

## 【 0 1 7 6 】

前記交流電解槽に印加した交流は、周波数が 6 0 H z であり、電流値が 0 から正または負のピークに達するまでの立ち上がり時間  $t_p$  が 0. 1 ミリ秒である台形波電流であり、アノードサイクル側のピーク時の電流  $I_{ap}$ 、および、カソードサイクル側のピーク時の電流  $I_{cp}$  は、ともに 5 0 A /  $\text{dm}^2$  であり、 $I_{cp} / I_{ap}$  は、1. 0 であった。d u t y は 0. 5 であった。

## 【 0 1 7 7 】

上流側および下流側の交流電解槽のそれぞれにおける電解休止時間は、給液ノズル部分において 0. 5 秒であり、絶縁体において 0. 0 1 7 秒であった。また、前記アルミニウムウェブ W が前記 2 つの交流電解槽の間を通過する時間が 0. 5 秒になるように前記 2 つの交流電解槽を配置した。

## 【 0 1 7 8 】

さらに、前記塩酸水溶液の温度、導電率、および超音波伝播速度と、塩酸およびアルミニウムイオン濃度との関係を求め、前記 2 つの交流電解槽の何れにおいても、前記塩酸水溶液の温度、導電率、および超音波伝播速度が所定の値になるように、濃度 3 5 重量% の濃塩酸と水とを、給液ノズルから電解槽本体内部に添加し、余剰の塩酸水溶液をオーバーフローさせることにより、塩酸およびアルミニウムイオンの濃度を一定に保持した。

【0179】

## (d) アルカリエッチング処理工程

処理液として、前記予備電解前エッチング処理工程 (b) におけるエッチング処理で使用したアルカリ溶液と同様の組成を有し、液温が45℃のアルカリ溶液を用い、前記アルミニウムウェブにおける前記機械的粗面化処理を施した側、言い替えれば後述する電解粗面化工程において電解粗面化処理を施す側の面の溶解量が $0.3 \text{ g/m}^2$ であり、前記面とは反対側の面の溶解量が $2 \text{ g/m}^2$ になるように、エッチング処理を施した。

【0180】

前記アルカリ溶液中の苛性ソーダおよびアルミニウムイオンの濃度も、前記予備電解前エッチング処理工程 (b) の場合と同様にして制御した。

【0181】

## (e) 硫酸デスマット処理工程

前記硫酸デスマット処理工程においては、前記予備電解前エッチング処理工程 (b) におけるデスマット処理で使用した硫酸水溶液と組成および液温が同様である硫酸水溶液を処理液として用い、前記アルミニウムウェブの両面に60秒間前記硫酸水溶液を吹き付けてデスマット処理した。

【0182】

## (f) 電解粗面化処理工程

アルミニウムイオンの濃度が $10 \text{ g/l}$ であり、アンモニウムイオンの濃度が $140 \text{ ppm}$ になるように、濃度 $10 \text{ g/l}$ の希塩酸に硝酸アルミニウムと硝酸アンモニウムとを配合し、液温が50℃の硝酸水溶液中で、アルミニウムウェブに交流を印加して電解粗面化処理を行なった。

【0183】

前記電解粗面化処理工程においては、前記予備電解粗面化工程 (c) と同様に、図1に示す交流電解粗面化装置を用いた。

【0184】

前記アルミニウムウェブが前記交流電解粗面化装置を通過する間にアノード反応に与る電気量が $200 \text{ クーロン/dm}^2$ になるように、立ち上がり時間  $t_p$  が

0. 2ミリ秒である以外は前記予備電解粗面化工程(c)における台形波電流と同様の台形波電流を印加した。電解粗面化処理の休止時間も、前記予備電解粗面化工程(c)のときと同様であった。

## 【0185】

## (g) 電解粗面化後エッチング処理工程

処理液として、苛性ソーダおよびアルミニウムイオンをそれぞれ26重量%および6.5重量%含有し、液温が45℃のアルカリ溶液を用い、前記アルミニウムウェブの溶解量が $1\text{ g/m}^2$ になるように、前記処理液スプレーノズルを用いて前記アルミニウムウェブの両面に吹付け、エッチング処理を行った。

## 【0186】

前記アルカリ溶液中の苛性ソーダおよびアルミニウムイオンの濃度は、前記予備電解前エッチング処理工程(b)の場合と同様にして制御した。

## 【0187】

## (h) 最終デスマット処理工程

前記最終デスマット処理工程においては、前記アルミニウムウェブの両面に、予備電解前エッチング処理工程(b)におけるデスマット処理で使用した硫酸水溶液と組成が同様である硫酸水溶液を処理液として用い、前記アルミニウムウェブの両面に10秒間前記硫酸水溶液を吹き付けてデスマット処理を行なった。

## 【0188】

前記デスマット処理においては、硫酸水溶液中の硫酸およびアルミニウムイオンの濃度と、前記硫酸水溶液の温度、比重、および導電度との関係を予め求めておき、前記温度、比重、および導電度を測定して、前記測定結果に基づき、水と硫酸濃度が50重量%の濃硫酸とを前記硫酸水溶液に添加して硫酸およびアルミニウムイオンの濃度を一定に保持した。

## 【0189】

## 2. 陽極酸化処理

硫酸およびアルミニウムイオンを、それぞれ100g/リットルおよび5g/リットル含有し、液温が50℃の硫酸水溶液を用い、陽極酸化皮膜の量が $2.4\text{ g/m}^2$ になるように、前記粗面化工程により粗面化されたアルミニウムに直流



を印加した。

【0190】

前記硫酸水溶液中における硫酸およびアルミニウムイオンの濃度の制御は、前記最終デスマット処理工程（h）と同様に行った。

【0191】

前記平版印刷版用支持体の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、均一なハニカム状ビットが形成されているのが認められた。

【0192】

《平版印刷原版の作製》

前記手順に従って得られた平版印刷版用支持体における粗面化処理を施した側の面に下塗層、および感光性樹脂溶液を塗布して乾燥させて感光性の製版層を形成することにより、乾燥膜厚が  $2.0 \text{ g/m}^2$  のポジ型の平版印刷原版を作製した。

【0193】

前記平版印刷原版に画像を露光して現像し、平版印刷版を作製した。前記平版印刷版を用いてオフセット印刷を行ったところ、過酷インキ汚れやブラン汚れの発生はみられず、良好な平版印刷版であることが判った。

【0194】

（比較例1）

実施例1において、アルカリエッチング処理工程（d）の次ぎに、硫酸デスマット処理工程（e）に代えて、硝酸水溶液を処理液として用いたデスマット処理を行った。前記硝酸水溶液は、硝酸の濃度が  $10 \text{ g/リットル}$  であり、アルミニウムイオンの濃度が  $5 \text{ g/リットル}$  であり、液温は  $45^\circ\text{C}$  であった。

【0195】

また、電解粗面化処理工程（f）においては、図1に示す交流電解粗面化装置を用い、硝酸濃度が  $10 \text{ g/リットル}$  であり、アルミニウムイオン濃度が  $5 \text{ g/リットル}$  であり、液温が  $50^\circ\text{C}$  である硝酸水溶液中において、台形波電流を印加して電解粗面化処理を行なった。但し、前記交流電解粗面化装置においては、前記アルミニウムウェブが、上流側の交流電解槽と下流側の交流電解槽との間を通

過する時間が10秒になるように、前記2台の交流電解処理槽を配設した。

【0196】

前記台形波電流は、立ち上がり時間 $t_p$ が1.5ミリ秒であったが、周波数、電圧、 $I_{ap}$ 、 $I_{cp}$ 、 $I_{cp}/I_{ap}$ 、および $duty$ は、実施例1における台形波電流と同一であった。

【0197】

なお、最初および2番目の交流電解槽の何れにおいても、前記アルミウムウェブが前記交流電解槽を通過する間にアノード反応に与る電気量が100クーロン/ $dm^2$ になるように交流電流を印加した。

【0198】

これらの諸点を除いては、実施例1と同様の手順および条件に従って平版印刷版支持体を作製した。

【0199】

前記平版印刷版用支持体の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、実施例1に比較して明らかに不均一なハニカム状ビットが形成されているのが認められた。

【0200】

前記平版印刷版支持体の粗面化面に製版層を形成して平版印刷版原版を作製し、得られた平版印刷原版に画像を焼き付けて現像し、平版印刷版を作製した。

【0201】

前記平版印刷版を用いてオフセット印刷を行なったところ、印刷紙面の非画像部に過酷インキ汚れやブラン汚れが見られた。

【0202】

(比較例2)

実施例1の粗面化工程において、予備電解粗面化工程(c)、アルカリエッチング処理工程(d)、および硫酸デスマット処理工程(e)を省略した以外は、実施例1と同様にして平版印刷版用支持体を作製した。

【0203】

前記平版印刷版用支持体の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、ハニカ

ム状ビットは、実施例1に比較して明らかに不均一であり、外観上も筋状の処理むらが目立った。

#### 【0204】

前記平版印刷版用支持体の粗面化面に実施例1と同様にして製版面を形成し、露光・現像して平版印刷版を作製した。前記平版印刷版を用いてオフセット印刷を行ったところ、印刷紙面の非画像部に過酷インキ汚れやブラン汚れが見られた。

#### 【0205】

##### (実施例2)

実施例1と同様の手順に従って作製した平版印刷版用支持体を、沸騰した純水中に通して陽極酸化皮膜に存在する細孔を封じる封孔処理を行なった。

#### 【0206】

前記封孔処理を行なった平版印刷版用支持体を、液温が70℃であり、珪酸ソーダの濃度が2.5重量%の珪酸ソーダ水溶液に14秒間浸漬して親水化处理した。

#### 【0207】

なお、前記珪酸ソーダ水溶液については、珪酸ソーダの濃度と、液温および導電率との関係を求め、前記珪酸ソーダ水溶液の液温と導電率とを測定して珪酸ソーダの濃度を求め、前記珪酸ソーダの濃度が一定になるように水と3号珪酸ソーダ原液とを添加した。

#### 【0208】

親水化处理後の平版印刷版用支持体の表面に、実施例1と同様にして製版層を形成し、平版印刷原版を作製した。そして、前記平版印刷原版の製版層に画像を形成して平版印刷版を形成した。

#### 【0209】

前記平版印刷版の印刷特性を評価したところ、印刷紙面には過酷インキ汚れやブラン汚れは何ら見られず、良好な平版印刷版であることが判った。

#### 【0210】

##### (実施例3)

実施例 1 と同様の手順に従って作製した平版印刷版用支持体を、液温が 7 0℃であり、珪酸ソーダの濃度が 2. 5 重量%の珪酸ソーダ水溶液に 5 秒間浸漬して親水化处理し、その後、スプレーで水洗し、乾燥した。

## 【 0 2 1 1 】

乾燥後の平版印刷版用支持体の表面に、実施例 1 と同様にして製版層を形成し、平版印刷原版を作製した。そして、前記平版印刷原版の製版層に画像を形成して平版印刷版を作製した。

## 【 0 2 1 2 】

前記平版印刷版の印刷特性を評価したところ、印刷紙面には過酷インキ汚れやブラン汚れは何ら見られず、良好な平版印刷版であることが判った。

## 【 0 2 1 3 】

## (実施例 4)

実施例 1 と同様の手順に従って作製した平版印刷版用支持体を、液温が 7 0℃であるポリビニルスルホン酸の 1. 5 重量%水溶液に 5 秒間浸漬して親水化处理した。

## 【 0 2 1 4 】

前記水溶液中のポリビニルスルホン酸の濃度と、前記水溶液の温度および導電率との関係を予め求めておき、前記水溶液の液温と導電率とを測定してポリビニルスルホン酸の濃度を求め、前記濃度が一定になるように水とポリビニルスルホン酸原液とを添加した。

## 【 0 2 1 5 】

前記親水化处理後の平版印刷版用支持体をスプレーで水洗し、乾燥した。

## 【 0 2 1 6 】

乾燥後の平版印刷版用支持体の表面に、実施例 1 と同様にして製版層を形成し、平版印刷原版を作製した。そして、前記平版印刷原版の製版層に画像を形成して平版印刷版を形成した。

## 【 0 2 1 7 】

前記平版印刷版の印刷特性を評価したところ、印刷紙面には過酷インキ汚れやブラン汚れは何ら見られず、良好な平版印刷版であることが判った。

## 【0218】

## (実施例5)

アルミニウム板として、下記の表2に示す組成を有する再生アルミニウム地金から作製したものを、実施例1の粗面化工程において、機械的粗面化工程(a)を省略した以外は、実施例1と同様にして平版印刷版用支持体を作製した。

## 【0219】

【表2】

Fe	Si	Cu	Ti	Mn	Mg	Zn	Cr	その他計	Al
0.45	0.27	0.19	0.03	0.83	0.9	0.12	0.03	0.01	残部

単位は、重量%である。

## 【0220】

前記平版印刷版用支持体の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、均一なハニカムピットの生成が認められた。

## 【0221】

前記平版印刷版用支持体の粗面化面に、実施例1と同様の手順で製版層を形成して平版印刷原版を得、前記平版印刷原版に印刷画層を焼き付けて現像して平版印刷原版を得た。

## 【0222】

前記平版印刷版は、印刷性能が良好であり、非画像部がインキで酷く汚れることがなかった。

## 【0223】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、再生アルミニウム地金から製造されたアルミニウム板を用いた場合にも、耐過酷インキ汚れ性に優れ、ポツ汚れやブラン汚れが生じることがなく、耐刷性に優れた平版印刷原版が得られる平版印刷版用支持体を製造できる平版印刷版用支持体の製造方法、前記製造方法で得られた平版印刷版用支持体、および前記平版印刷版用支持体を有する平版印刷原版が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明に係る平版印刷版用支持体の製造方法において、予備電解粗面化工程および電解粗面化工程で使用するラジアル型交流電解槽の一例を示す切断図である。

【図 2】

図 2 は、図 1 に示すラジアル型交流電解槽に印加される台形波の一例を示す概略図である。

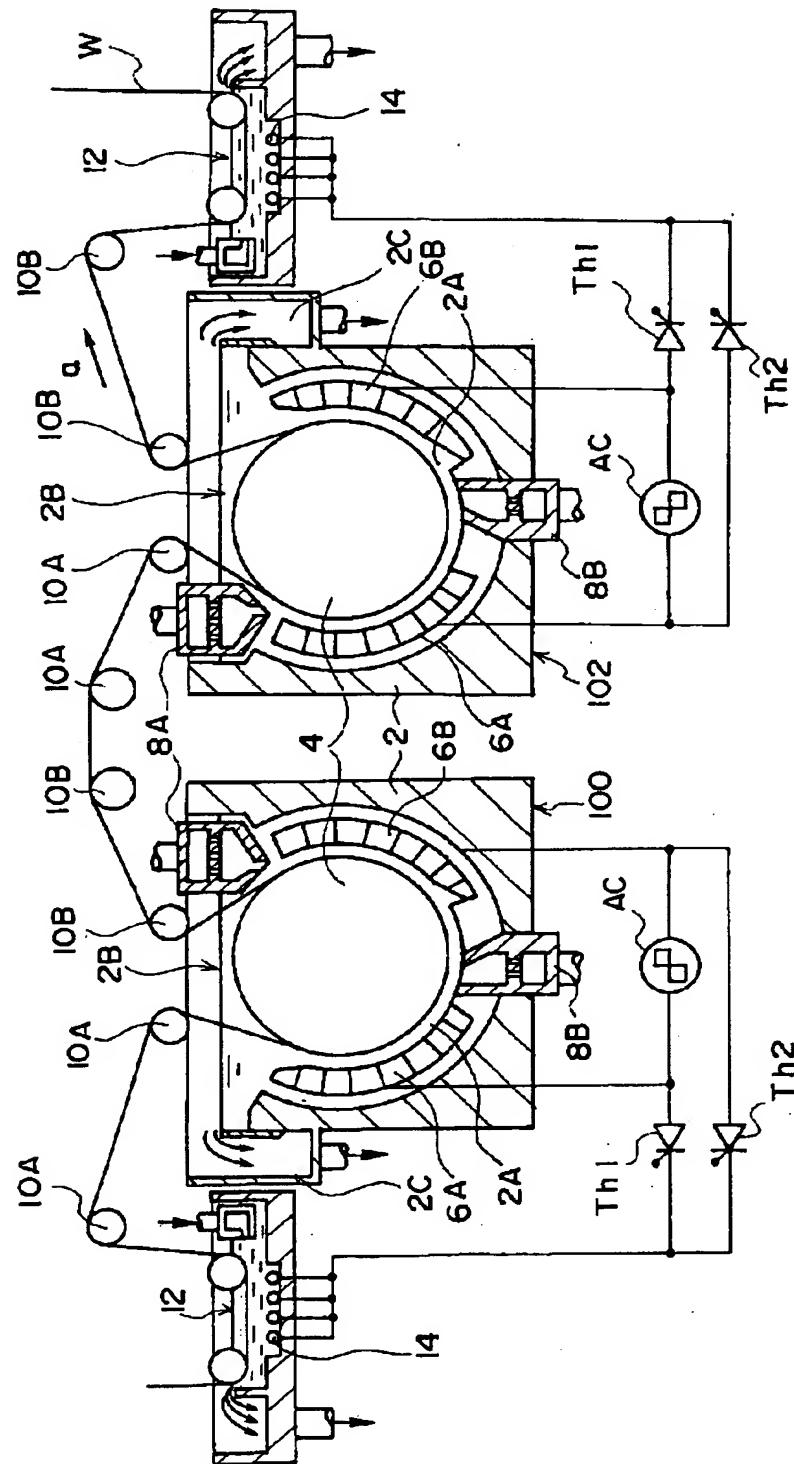
【符号の説明】

- 2     電解槽
- 4     送りローラ
- 6 A   対極
- 6 B   対極
- 1 4   補助電極

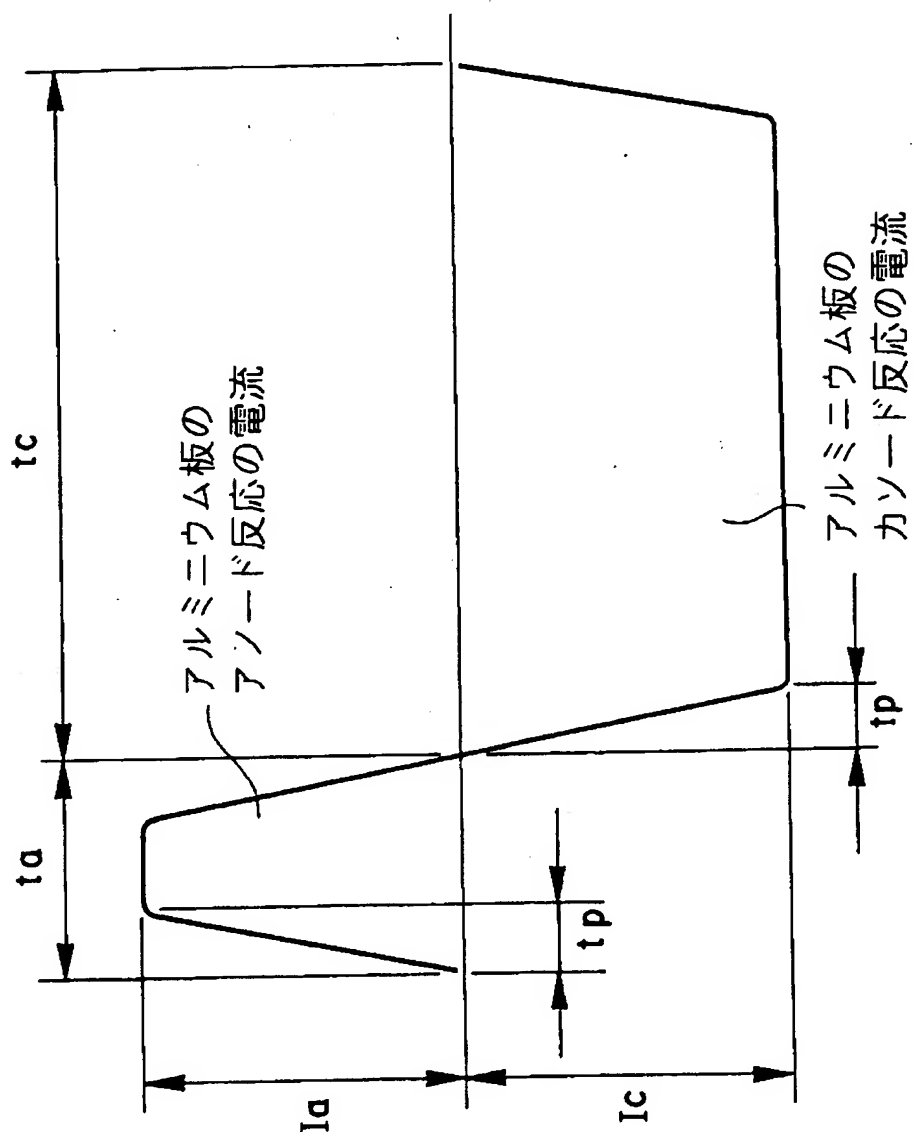
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 再生アルミニウム地金からも、過酷インキ汚れやブラン汚れが生じない平版印刷版の支持体になる平版印刷版用支持体を製造可能にする。

【解決手段】 粗面化工程が、(1)前記アルミニウム板を塩酸水溶液中で電解粗面化处理する予備電解粗面化工程と、(2)前記予備電解粗面化工程で電解粗面化处理されたアルミニウム板をアルカリ溶液でエッチング処理するアルカリエッチング処理工程と、(3)前記エッチングされたアルミニウム板を特定の硫酸およびアルミニウムイオン濃度と液温とを有する硫酸水溶液に1～180秒間接触させる硫酸デスマット処理工程と、(4)前記デスマット処理された前記アルミニウム板を硝酸水溶液中で交流で電解粗面化处理する電解粗面化处理工程とを有する平版印刷版用支持体の製造方法、前記製造方法で得られた支持体、PS版。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社